

SOLID POLYMERIC BONDING AGENTS FOR HEAT-CURING POWDER LACQUERS
ON THE BASIS OF CARBOXYL GROUP-CONTAINING POLYURETHANE PREPOLYMERS
WITH CAPPED ISOCYANATE GROUPS,
POWDER LACQUERS CONTAINING THESE BONDING AGENTS,
AND LACQUERED METAL OBJECTS

[Feste polymere Bindemittel für wärmehärtende Pulverlacke
auf der Basis von carboxylgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymeren
mit verkappten Isocyanatgruppen, diese Bindemittel
enthaltende Pulverlacke und lackierte Metallgegenstände]

Silvestro Farronato et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. November 2001

PUBLICATION COUNTRY (19) : EP

DOCUMENT NUMBER (11) : 0056167

DOCUMENT KIND (12) : A1
(13) : PUBLISHED APPLICATION

PUBLICATION DATE (43) : 19820721

PUBLICATION DATE (45) :

APPLICATION NUMBER (21) : 81110861.2

APPLICATION DATE (22) : 19811231

ADDITION TO (61) :

INTERNATIONAL CLASSIFICATION (51) : C08G 18/80; C09D 3/72; B05D 7/14;
C08G 18/58

DOMESTIC CLASSIFICATION (52) :

PRIORITY COUNTRY (33) : IT

PRIORITY NUMBER (31) : 1904281

PRIORITY DATE (32) : 19810108

INVENTOR (72) : FARRONATO, SILVESTRO; GAZZEA, SERGIO

APPLICANT (71) : HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

TITLE (54) : SOLID POLYMERIC BONDING AGENTS FOR
HEAT-CURING POWDER LACQUERS ON THE
BASIS OF CARBOXYL GROUP-CONTAINING
POLYURETHANE PREPOLYMERS WITH
CAPPED ISOCYANATE GROUPS, POWDER
LACQUERS CONTAINING THESE BONDING
AGENTS, AND LACQUERED METAL
OBJECTS

FOREIGN TITLE [54A] : FESTE POLYMERE BINDEMittel FÜR
WÄRMEHÄRTENDE PULVERLACKE AUF DER
BASIS VON CARBOXYL-
GRUPPENHALTIGEN POLYURETHAN-
PRÄPOLYMEREN MIT VERKAPPTEN
ISOCYANATGRUPPEN, DIESE
BINDEMittel ENTHALTENDE
PULVERLACKE UND LACKIERTE
METALLGEGENSTÄNDE

Solid Polymeric Bonding Agents for Heat-Curing Powder Lacquers on the /1*
Basis of Carboxyl Group-Containing Polyurethane Prepolymers with Capped
Isocyanate Groups, Powder Lacquers Containing These Bonding Agents, and
Lacquered Metal Objects

Above all, the invention pertains to solid polymeric bonding agents, suitable for the production of heat-curing powder lacquers, which are obtained through a conversion of carboxyl group-containing polyurethane prepolymers with capped isocyanate groups with at least one other compound that contains one or several of the following functional groups: hydroxyl, epoxy, carboxyl, anhydride, i.e., a homofunctional or heterofunctional compound.

In the following text, "homofunctional" will refer to a compound which is capable of reacting with capped polyisocyanates, which is equipped with one single type of functional group, namely, hydroxyl or epoxy. In contrast, "heterofunctional" will refer to a compound which is capable of reacting with capped polyisocyanates with various functional groups that are present in the molecule side by side, of which at least one is an epoxy and/or hydroxyl group apart from, e.g., carboxyl and/or anhydride, etc. Suitable compounds, e.g., include epoxy and hydroxyl, carboxyl and hydroxyl, hydroxyl on the one hand and carboxyl and/or anhydride, etc. Moreover, the present invention pertains to heat-curing powder lacquers, the bonding agent of which is comprised of one or

*Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

several solid polymeric bonding agents in accordance with the invention.

As is known to the art, powder lacquers were developed in the United States of America in the 1960s and were primarily used for internal coatings in tubes with a lacquer coating thickness of up to 300 μm . However, the determining impetus for their development and use originated in Europe where the first facility for an electrostatic deposition of powder lacquers began operating in the Federal Republic of Germany in 1966.

Economic and ecological factors, such as savings of energy and human resources, a reduction of losses and environmental pollution, drove researchers to continuously seek new areas of application for these lacquers, to improve their characteristics, and to minimize their disadvantages. At this time, powder lacquers are being employed for internal coatings in pipe systems for the conveyance of crude oil and other liquid or gaseous products which are usually known by the English term "pipelines," for painting automobile body shells in accordance with the "reverse process," and as lacquer coatings for metal closing devices, metal furniture, bicycles, sewing machines, and other metal objects. Powder lacquers have been proposed for the production of insulated electric wires and for painting electric household appliances. However, they have not yet produced satisfactory results in this area.

The advantageous features of powder lacquers are diversified in nature: they are economical, safe, environmentally friendly, and technically relevant. The following details can be provided:

Manual applications do not require specially trained staff and they can also be automated. Energy expenditures are lower in the application

of powder lacquers than with liquid lacquer applications because powder lacquers neither contain organic solvents nor water which must be evaporated during the baking process. Thanks to the absence of flammable solvents, insurance costs for facilities in which powder lacquers are employed are significantly lower than in facilities where dissolved lacquers are used. Also, environmental pollution is virtually nil because only very small quantities of powder can reach the atmosphere if an adequate system is available for the trapping and recovery of the powder material. Working conditions are safer because neither solvent vapors nor noxious smells occur.

/3

In addition, flash-off times of the lacquer layers are eliminated. The enameled object is conveyed directly to the baking oven, which results in a reduction of the time required for the lacquering process. Because no solvent has to be evaporated, and because as a result no defects are created due to the evaporation of the solvent, it is possible to obtain an even coating with only one coating film, even if it is of substantial thickness. Furthermore, an improved coverage of surface irregularities, as well as of the corners and edges, is achieved. Moreover, the porosity of the powder lacquer film is much less, which leads to an improvement of its chemical and mechanical stability.

Other inherent characteristics of the powder lacquer are the product's ready-to-use condition without the consumer needing to monitor or correct the viscosity, and also that any potential defects in the lacquer coating can easily be remedied prior to the baking process.

Compared to traditional heat-curing solvent-based lacquers, powder

lacquers have few disadvantages. These are: in facilities with only one booth, the changeover to another color is much more labor-intensive; colors cannot be produced by mixing two or more lacquers; boxy parts cannot be lacquered.

Based on DD-PS 55 820, heat-curing powder lacquers are known to the art for deposition in accordance with the fluidization process (whirl sintering process) by electrostatic spraying or sprinkling and subsequent curing of the lacquer film by means of a heating process. Pursuant to this German patent, the lacquers are produced by means of pulverulent mixtures of hydroxyl group-containing polyesters and poly-isocyanates which are capped with phenol. It is a known fact that the use of phenols for capping the isocyanate groups is associated with severe disadvantages for the work environment. In addition, the reactivity of these products is not always sufficient, not even in the presence of catalysts, so that a bubble formation in the lacquer film, as well as other flow problems, may result, which impedes the creation of a fine lacquer surface. /4

From DE-OS 20 47 718, urethane group- and carboxylic acid ester group-containing lacquer bonding agents, above all, for powder lacquers, are known to the art, which, aside from active hydrogen atoms that are reactive with isocyanates, also contain isocyanate groups which are capped with ϵ -caprolactam, and which are capable of cross-linking by heating them to temperatures above approximately 140°C, and preferably 170°C to 210°C. Apart from the deposition process, the bonding agents which are obtained pursuant to this DE-OS distinguish themselves from those which were known previously through an improved flow. In the case

of the powder lacquers, compared to the isocyanates which are capped with phenol (see DD-PS 55 820), the above-mentioned bonding agents are said to have the additional advantage that they do not cleave off phenols, and hence do not result in adverse effects on the environment, not least at the work site.

Nevertheless, because they are obtained through a conversion of polymers containing free hydroxyl groups with capped polyisocyanates, even the bonding agents known from this DE-OS require a considerable quantity of capped polyisocyanates and therefore release a substantial amount of ϵ -caprolactam or other capping agents during the baking process. Moreover, their chemical stability is unsatisfactory. This is attributable to the low cross-linking density of the cured lacquer film, because during the baking process, the cross-linkage only occurs between isocyanate and hydroxyl groups and a sufficiently dense cross-linkage is therefore not achieved, which results in a limited chemical stability. /5

Based on DE-OS 2 708 611, a process for the production of polyurethane prepolymers containing carboxyl groups and capped isocyanate groups is known to the art. This patent application also describes the use of these prepolymers for the production of polymeric bonding agents for heat-curing lacquers which can either be used in aqueous solutions, aqueous dispersions, anhydrous solutions, or without solvents (naturally only in the case in which the bonding agent itself is liquid), or lastly, in a powder form. However, in reality, the bonding agents prepared in accordance with this DE-OS do not yield any powder lacquers of satisfactory quality because, due to the fact that

they are, above all, intended as water-soluble products, the carboxyl groups of the polyurethane prepolymers dominate compared to the epoxy groups, and because, as a result, the carboxyl groups which remain free after the baking process are easily attacked by chemicals.

Therefore, it is the task of the present invention to create solid polymeric bonding agents for powder lacquers which do not display the mentioned disadvantages of the bonding agents known to the art and which facilitate the production of heat-curing powder lacquers which can easily be applied with traditional techniques, e.g., according to the fluidization process or by spattering in an electric field (electrostatic powder spraying process = EPS process), and which yield flawless, smooth, glossy coatings with excellent adhesion, superior mechanical properties, considerable chemical stability, as well as weather-resistance.

An additional task of the invention is the creation of heat-curing /6 powder lacquers which, aside from being suitable for general use for lacquering metal objects, are appropriate for lacquering electric household appliances and metal wires, particularly electric line wires.

This task of the present invention, as well as others, can clearly be deduced from the description and the following examples.

The invented solid polymeric bonding agents are obtained by combining A) a carboxyl group-containing polyurethane prepolymer which is synthesized from polyisocyanates, hydroxycarboxylic acids, and capping agents, contains 1-40 and preferably 7-20 wt% of capped isocyanate groups, and also has an acid number (AN) of 1-200 and preferably 5-80, with B) at least one homo- and/or heterofunctional

compound which either contains hydroxyl groups, or can form them through a reaction, e.g., of carboxyl and epoxy groups, whereby compound B) is present in such a quantity that cross-linked products will form under baking conditions. In other words, the conversion of the three components into the prepolymer has been carried out in such a way that the uncapped isocyanate groups are essentially compensated by hydroxyl groups, e.g., except for a residual content of no more than 0.5 wt% of free NCO. The capped isocyanate groups are then converted under baking conditions with the remaining free hydroxyl groups, or hydroxyl groups which are formed from, e.g., carboxyl and epoxy groups under baking conditions.

Particularly, the bonding agents may be obtained by means of the following combinations:

prepolymer + epoxy group-containing compounds

prepolymer + epoxy group-containing compounds + hydroxyl group-containing compounds

prepolymer + epoxy group-containing compounds + carboxyl group-containing compounds /7

prepolymer + epoxy group-containing compounds + hydroxyl group-containing compounds + carboxyl group-containing compounds

prepolymer + epoxy group-containing compounds + hydroxyl group-containing compounds + anhydride group-containing compounds

prepolymer + hydroxyl group-containing compounds + carboxyl group-containing compounds + anhydride group-containing compounds

prepolymer + hydroxyl group-containing compounds + anhydride group-containing compounds

prepolymer + epoxy and hydroxyl group-containing compounds

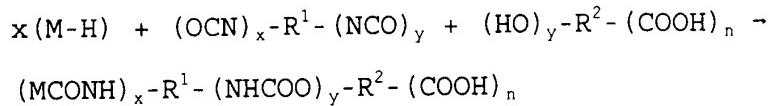
prepolymer + epoxy group-containing compounds + anhydride and carboxyl group-containing compounds

prepolymer + hydroxyl and carboxyl group-containing compounds and generally prepolymer + homofunctional compound + heterofunctional compound

Preferably, the prepolymers are converted with homo- and/or heterofunctional compounds which contain groups capable of reacting with carboxyl groups without a formation of volatile compounds.

In this description, the term "prepolymer" stands for a carboxyl group-containing polyurethane prepolymer with capped isocyanate groups. The composition of this prepolymer will be discussed in greater depth in the following text.

The prepolymers suitable for the production of the solid polymeric /8 bonding agents in accordance with the invention are, e.g., obtained pursuant to the process described in DE-OS 2 708 611, by converting an isocyanate that contains at least two free isocyanate groups in its molecule with a hydroxycarboxylic acid and a capping agent, i.e., an additional compound which contains active hydrogen and which is capable of converting with an isocyanate group, in accordance with the model



whereby M-H is a compound which contains an active hydrogen atom capable of reacting with an isocyanate, R¹ and R² are identical or different aliphatic, cycloaliphatic, or aromatic residues, and x, y, and n are identical or different integer numbers from 1 to 15, and preferably 1 to

10, the sum of which amounts to a maximum of 30, and preferably a maximum of 15. This conversion is to take place in such a way that products are created from the polyisocyanate and the hydroxycarboxylic acid which are virtually free of hydroxyl groups, and at least oligomeric.

Standard polyisocyanates, such as 2,4- or 2,6-toluylene diisocyanate, xylylene diisocyanate, diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, triphenylmethyl-4,4',4"-triisocyanate, triphenylmethane triisocyanate, polyphenyl polymethyl isocyanate, isophorone diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, 2,2,4(2,4,4)-trimethyl hexamethylene diisocyanate, methyl cyclohexyl diisocyanate, dicyclohexylmethyl diisocyanate, diethyl fumar hexyl isocyanate, bis-(3-methyl-4-isocyanatocyclohexyl)methane, 2,2-bis-(4-isocyanatocyclohexyl)propane, the methyl esters of lysine diisocyanate, the biuret of hexamethylene diisocyanate, diisocyanates of dimeric acids, 1-methyl-benzene-2,4,5-triisocyanate, biphenyl-2,4,4'-triisocyanate, the triisocyanate from 3 mol of hexamethylene diisocyanate and 1 mol of water with a 16% NCO content, as well as groups which additionally contain at least two NCO groups per molecule, may be used as starting products for the polyurethane prepolymers.

Compounds containing at least one -OH and one -COOH group per molecule, such as glycolic acid, salicylic acid, tartaric acid, p-hydroxybenzoic acid, dimethylol propionic acid, hydroxybutanedioic acid, ricinoleic acid, phenylglycolic acid, 4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-pentanoic acid, and others, are used as hydroxycarboxylic acids.

As capping agents, M-H, e.g., compounds may be used which contain an active hydrogen atom, such as phenol, 2,4-diisobutyl phenol, 1,2-

benzenediol, cresol, iso-octyl phenol, p-tert-butyl phenol, phenyl phenol, or compounds with a NOH group, such as methyl ethyl ketoxime, benzophenonoxime, acetonoxime, the oxime of methyl glyoxal, or cyclic compounds with a $-\text{CO-NH}$ group, such as α -pyrrolidone, piperidone-2, ϵ -caprolactam, ethyl malonate, ethyl acetoacetate, 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, diphenylamine, acyl mercaptane, aliphatic mercaptanes, 4-hydroxydibenzyl, 6-hydroxytetrahydronaphthaline, monovalent alcohols with 1 to 6 C atoms, such as methanol, ethanol, n- and isopropanol, the various butanols, pentanols, and hexanols, tertiary monoalcohol amines, such as dimethylethanolamine, diethylethanolamine, dimethylisopropanolamine, 3-dimethylaminopropanol, 1-diethylaminobutanol-2, diisopropylethanolamine, ethyloxyethylaniline, N,N-dimethylmetaaminophenol, N,N-diethylmetaaminophenol, 1,3-bis-(dimethylamino)-2-propanol, 4,4-bis-(dimethylamino)benzohydrol, aziridine ethanol, N- β -hydroxyethylmorpholine, N- β -hydroxyethylpyrrolidine, 3-hydroxy-N-methylpiperidine, 4-hydroxy-N-methylpiperidine, N-hydroxypiperidine, and additional others.

The simultaneous presence of two differently functional groups in the molecule of the prepolymer, i.e., of the carboxyl groups and the capped isocyanate groups, lends this prepolymer excellent adaptability to the respective technical conditions, because both functional groups are involved in the cross-linking reaction and result in polymers with a strongly pronounced three-dimensional structure of a greater cross-linking density.

In accordance with the invention, the polymeric bonding agents /10 suited for the production of powder lacquers can be produced on the

basis of the prepolymers by, e.g., using the following compounds as partners in the cross-linking reaction:

A) Saturated or unsaturated, aliphatic or cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic epoxy compounds. Preferred epoxy compounds are:

- 1) Poly(epoxyalkyl)ether of aliphatic or cycloaliphatic polyhydroxy compounds, such as of trimethylolethane, trimethylolpropane, tris(hydroxyethyl)isocyanurate, glycerin, and pentaerythritol.
 - 2) Conversion products of epihalogen hydrines, such as epichlorohydrine with monomeric polyvalent phenols, such as 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane, bis(4-hydroxyphenyl)methane, 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone, hydroquinone, resorcin, dihydroxydiphenyl, dihydroxynaphthaline, and moreover, trisglycidilisocyanurate.
 - 3) Glycidyl ether of multivalent phenolic compounds with novolaks and resols obtained by condensation of phenol and/or cresol with formaldehyde.
 - 4) Polyglycidyl esters of polycarboxylic acids, such as diglycidyl esters of phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, tetrahydronaphthalic acid, hexahydronaphthalic acid, or polyglycidyl esters derived from polyesters, or also compounds with free carboxylic acid groups.
 - 5) Solid acrylic resins with glycidyl groups.
- B) Compounds with more than one free hydroxyl group, such as saturated or unsaturated polyester, polyether, hydroxylated alkyd and acrylic resins, pentaerythritol, trimethylol ethane or propane, glycerin, lactone, and polylactone.

C) Carboxyl compounds with more than one free carboxyl group, such as saturated or unsaturated polyester, alkyd resins, acrylic resins, and anhydrides.

The invented solid polymeric bonding agents are better than the /11 binary bonding agents known to the art, both from a chemical as well as a mechanical perspective, especially because of the chain-forming reaction between the two or more components from which the invented solid polymeric bonding agent is created.

Aside from dyes or pigments, the lacquers obtained with the invented solid bonding agents may also contain one or several of the usual additives employed in the production of powder lacquers, such as fillers, flow-control agents, oxydation inhibitors, etc. In order to reduce the baking time and the baking temperatures, accelerators and catalysts can be used, such as zinc naphthenate and octoate, tin octoate, dibutyl tin dilaurate, lithium benzoate and hydroxyde, tin and zinc chloride, titanium, vanadium, and zirconium alcoholates, metal salts of organic carboxylic acids, quaternary ammonium and phosphonium salts, salts of phosphoric acid, amines and amidines, substituted and unsubstituted ureas and polyureas, pyrazolones, pyrimidines, imidazole and its derivatives. Further additives are, e.g., aromatic diketones such as benzoin which prevent punctiform disintegrations and thus suppress pore formation. In general, these are used in quantities of 0.1-3 and preferably 0.2 to 2 wt% relative to the bonding agent.

The powder lacquers produced with the invented solid polymeric bonding agents can be prepared with standard mixing equipment, such as extruders, double-Z-mixers, and similar devices by using additional

cross-linking agents and potentially standard additives employed in the lacquer industry, such as pigments, flow-control agents, thixotropic agents, fillers, and catalysts (see above) in combination with the above-mentioned polymeric prepolymers.

The powder lacquers which are obtained with the invented solid /12 polymeric bonding agents can easily be applied in the usual manner, such as with the fluidization process, or with the electrostatic powder-spray process and subsequent baking of the lacquer coating at temperatures above 100°C, and preferably 140-220°C, whereby a lacquer coating with excellent mechanical properties as well as very good chemical stability and weather-resistance is obtained. Even if one or several products contained in the invented bonding agent are not present in a solid form, it is important that, after the homogenization, grinding, and sieving, the heat-curing powder lacquers are powdery, and that they do not cake together and ball up in storage. The invented powder lacquers meet these requirements completely.

The following examples illustrate the invention. "Parts" should respectively be interpreted as "parts by weight." The impact resistance was measured in accordance with ASTM D 2794 in inch x pound respectively. In all examples, the application occurs on a degreased steel sheet in accordance with UNICHIM, i.e., an Italian standard for the testing of paints. The glossiness is always measured according to the Gardner standard in %, with an incidence angle of 60°.

Examples

1) 276 parts of a carboxyl group-containing saturated polyester resin of bi- and trivalent alcohols and polybasic aromatic and aliphatic carboxylic acids (ALFTALAT VAN 9949/1 of Hoechst Sara S.p.A.) with an acid number of approximately 80, 264 parts Beckopox VEP 2354, i.e., an epoxy resin of epichlorohydrin and bisphenol A, with an epoxy equivalent of about 800, 60 parts of a carboxyl group-containing polyurethane prepolymer with isocyanate groups which are capped with ϵ -caprolactam on the basis of an aliphatic polyisocyanate with an acid number of about 30, approximately 13.9% NCO, and a melting point of about 85-90°C (Indurente 4426 of Hoechst Sara S.p.A.), 10 parts of a silicon-free flow-control agent on the basis of polyacrylate (Additol XL 490, 100%, of Hoechst AG), 4 parts benzoin, 86 parts permanent white (barium sulfate), and 300 parts TiO₂-R-85, a rutile titanium dioxide pigment of TDF-TIO-FINE-BV Corp., Holland, are mixed very thoroughly and are then homogenized in an extruder at 90-100°C. After cooling, the strand is ground inside a mill and additionally sieved, so that powder lacquers with a grain size below 100 μm are obtained.

The product obtained in this fashion is applied on a degreased steel sheet with an electrostatic pistol at 10-90 KV and baked at 180°C for 30 minutes. A lacquer coating in an approximate thickness of 60 μm with a glossiness above 90%, excellent flow, an elasticity of 8 mm in the Erichsen ductility test, direct and indirect impact resistance of 160, a fine solvent stability, and a pencil hardness of 2-3H is obtained.

2) 466 parts of a hydroxyl group-containing saturated polyester

resin of bi- and trivalent alcohols and polybasic aromatic and aliphatic carboxylic acids (ALFTALAT VAN 9939/1 of Hoechst Sara S.p.A.) with an OH number of 40-60, 124 parts of the polyurethane mentioned in Example 1, 10 parts PT 810, i.e., a trisglycidylisocyanurate of CIBA GEIGY Corp., Basel (CH), 10 parts of the flow-control agent used in Example 1, 4 parts benzoin, 86 parts permanent white, and 300 parts TiO₂-R-85 are processed in the same manner as described in Example 1. After being applied on a degreased steel sheet with the fluidized-bed coating process and after baking in at 190°C for 20 minutes, the material obtained in this way displays excellent chemical and mechanical characteristics.

3) 500 parts of a carboxyl group-containing saturated polyester /14 resin of bi- and trivalent alcohols and polybasic aromatic and aliphatic carboxylic acids (ALFTALAT 0131 of Hoechst Sara S.p.A.) with an acid number of approximately 35 and also a small percentage of free hydroxy groups and a flash point of 75 to 80°C, 80 parts of the curing agent mentioned in Example 1, 42 parts PT 810 (see Example 2), 10 parts of the flow-control agent mentioned in Example 1, 5 parts benzoin, 85 parts permanent white, and 300 parts TiO₂-R-85 are processed as described in Example 1. After being applied to a degreased steel sheet with an electrostatic pistol and after baking in at 180°C for 30 minutes, the material obtained in this fashion yields a lacquer film of excellent chemical and mechanical properties.

4) 458 parts of a polyester resin with free carboxyl and hydroxyl groups prepared by converting a hydroxycarboxylic acid and polyvalent alcohols with aromatic and aliphatic polybasic carboxylic acids (ALFTALAT VAN 0498 of Hoechst Sara S.p.A.) with an acid number of

approximately 15, an OH number of about 50, and a flash point of 83-85°C, 21 parts PT 810 (see Example 2), 121 parts of the polyurethane used in Example 1, 10 parts of the flow-control agent employed in Example 1, 85 parts permanent white, and 300 parts TiO₂-R-85 are processed as described in Example 1. After being applied to a degreased steel sheet with an electrostatic pistol and after baking in at 180°C for 30 minutes, the material obtained in this way yields a smooth and glossy lacquer film of a thickness of 40 µm with excellent adhesion on the metal and an elasticity of 10 mm in the Erichsen ductility test.

5) 270 parts of the polyester resin containing the carboxyl groups mentioned in Example 1, 270 parts of the epoxy resin mentioned in Example 1, 40 parts of a carboxyl group-containing polyurethane prepolymer with isocyanate groups which are capped with ε-caprolactam on the basis of an aliphatic polyisocyanate (Indurente 0546 of Hoechst /15 Sara S.p.A.) with an acid number of about 10, approximately 15% NCO, and a flash point of about 75 to 85°C, 56 parts of a saturated polyester resin with free hydroxyl groups obtained from bi- and trivalent alcohols and aromatic polybasic carboxylic acids (ALFTALAT 0592 of Hoechst Sara S.p.A.) with an acid number of about 3 and an OH number of approximately 50, 4 parts of a silicon-free flow-control agent on the basis of polyacrylate (Additol VXL 5919 of Vianova Kunstharz AG Corp., Graz, Austria), 5 parts benzoin, and 355 parts TiO₂-R-85 are processed as described in Example 1. After being applied on a degreased steel sheet with an electrostatic pistol at 10-90 KV and baked at 180°C for 20 minutes, the product obtained in this manner yields a lacquer coating in an approximate thickness of 30 µm with a glossiness above 90%, excellent

flow, an elasticity of 9.5 mm in the Erichsen ductility test, direct and indirect impact resistance in excess of 160, a fine solvent stability, and a pencil hardness of 2H.

6) 400 parts of an epoxy resin of epichlorohydrin and bisphenol A with an epoxy equivalent of 875-975, 200 parts of the polyurethane used in Example 1, 10 parts of the flow-control agent employed in Example 5, and 390 parts TiO₂-R-85 are processed in accordance with Example 1. The material obtained in this fashion is applied on a degreased steel sheet with an electrostatic pistol and baked at 200°C for 30 minutes. A lacquer coating in a thickness of 50 µm with good flow, a glossiness of 81%, an elasticity of 7.2 mm in the Erichsen ductility test, direct impact resistance of 160 and indirect impact resistance of 150, a pencil hardness of 2H, and fine solvent stability is obtained.

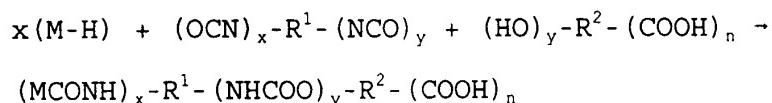
7) 400 parts of the epoxy resin used in Example 6, 170 parts of the polyurethane employed in Example 1, 30 parts of a resin (Additol VXL 1524 of Hoechst AG Corp.) synthesized from polyvalent carboxylic acids and their anhydrides with an acid number of about 420 and an anhydride number of 270, 15 parts of the flow-control agent used in Example 5, /16 and 385 parts TiO₂-R-85 are processed as described in Example 1. The material obtained in this manner is applied on a degreased steel sheet with an electrostatic pistol and cured at 200°C by baking it in for 30 minutes. The lacquer film of 50 µm thickness which is obtained in this way displays a fine flow, is semi-glossy, and has a glossiness of 68%, an elasticity of 5.5 mm in the Erichsen ductility test, a direct and indirect impact resistance of 120, a pencil hardness of 3H, and excellent solvent stability.

1. Solid polymeric bonding agent for heat-curing powder lacquers obtained by combining A) a carboxyl group-containing polyurethane prepolymer which has been synthesized from polyisocyanates, hydroxycarboxylic acids, and capping agents, containing 1-40 wt% of capped isocyanate groups and with an acid number of 1-200, with B) at least one homo- and/or heterofunctional compound which either contains hydroxyl groups or can form them through reaction, whereby compound B) is present in such a quantity that cross-linked products are created under baking conditions.

2. Bonding agent in accordance with Claim 1, characterized by the fact that a prepolymer A) is used which contains between 7 and 20% capped isocyanate groups.

3. Bonding agent in accordance with Claim 1 or 2, characterized by the fact that a prepolymer A) is used which has an acid number of 5-80.

4. Bonding agent in accordance with one or several of Claims 1 to 3, characterized by the fact that a prepolymer A) is used which is created in accordance with the following model formula



whereby M-H is a compound which contains an active hydrogen atom capable of reacting with an isocyanate, R¹ and R² are identical or different aliphatic, cycloaliphatic, or aromatic residues, and x, y, and n are identical or different integer numbers from 1 to 15, and preferably 1 to 10, the sum of which amounts to a maximum of 30, and preferably a maximum of 15.

5. Bonding agent in accordance with one or several of Claims 1 to /18 4, characterized by the fact that a polyurethane prepolymer is used which is synthesized in such a manner that the uncapped isocyanate groups of the polyisocyanate employed as the starting material are essentially compensated by hydroxyl groups with the result that at least oligomeric products are created, whereby the residual content of uncapped isocyanate groups preferably does not amount to more than 0.5 wt% of free NCO.

6. Bonding agent in accordance with one or several of Claims 1 to 5, characterized by the fact that the homo- and/or heterofunctional compound contains groups which are capable of reacting with carboxyl groups without the formation of volatile compounds.

7. Heat-curing powder lacquer characterized by the fact that it contains at least one bonding agent in accordance with one or several of Claims 1 to 6.

8. Powder lacquers in accordance with Claim 7, characterized by the fact that they also contain at least one aromatic diketone, preferably in a quantity of 0.1 to 3 and particularly 0.2 to 2 wt% relative to the bonding agent.

9. Metal object lacquered with a heat-curing powder lacquer in accordance with Claim 7 or 8.

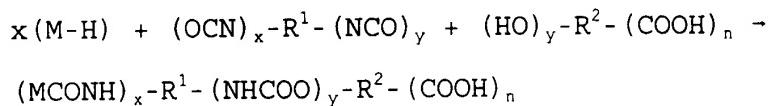
10. Process for the production of coatings on metal substrates characterized by the fact that a powder lacquer in accordance with Claim 7 or 8 is deposited on a metal substrate and is baked in at temperatures above 100°C, and preferably 140-220°C.

1. Process for the production of a solid polymeric bonding agent for heat-curing powder lacquers characterized by the fact that A) a carboxyl group-containing polyurethane prepolymer synthesized from polyisocyanates, hydroxycarboxylic acids, and capping agents, containing 1-40 wt% of capped isocyanate groups and having an acid number of 1-200 is combined with B) at least one homo- and/or heterofunctional compound which either contains hydroxyl groups or is capable of forming them through a reaction, whereby compound B) is present in such a quantity that cross-linked products are created under baking conditions.

2. Process in accordance with Claim 1, characterized by the fact that a prepolymer A) is used which contains between 7 and 20% capped isocyanate groups.

3. Process in accordance with Claim 1 or 2, characterized by the fact that a prepolymer A) is used which has an acid number of 5-80.

4. Process in accordance with one or several of Claims 1 to 3, characterized by the fact that a prepolymer A) is used which is created in accordance with the following model formula



whereby M-H is a compound which contains an active hydrogen atom capable of reacting with an isocyanate, R¹ and R² are identical or different aliphatic, cycloaliphatic, or aromatic residues, and x, y, and n are identical or different integer numbers from 1 to 15, and preferably 1 to 10, the sum of which amounts to a maximum of 30, and preferably a

maximum of 15.

5. Process in accordance with one or several of Claims 1 to 4, /2 characterized by the fact that a polyurethane prepolymer is used which is synthesized in such a way that the uncapped isocyanate groups of the polyisocyanate which is used as the starting material are essentially compensated by hydroxyl groups with the result that at least oligomeric products are created, whereby the residual content of uncapped isocyanate groups preferably amounts to no more than 0.5 wt% of free NCO.

6. Process in accordance with one or several of Claims 1 to 5, characterized by the fact that the homo- and/or heterofunctional compound contains groups which are capable of reacting without forming volatile compounds with carboxyl groups.

7. Process in accordance with Claims 1 to 6, characterized by the fact that at least one aromatic diketone is also used, preferably in a quantity of 0.1 to 3 and particularly 0.2 to 2 wt% relative to the bonding agent.

8. Use of a bonding agent in accordance with one or several of Claims 1 to 7 for the production of heat-curing powder lacquers.

9. Process for the production of coatings on metal substrates characterized by the fact that a powder lacquer containing a bonding agent in accordance with one or several of Claims 1 to 8 is applied on a metal substrate and is baked in at temperatures above 100°C, and preferably 140-220°C.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 056 167
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 81110861.2

⑮ Int. Cl.: **C 08 G 18/80, C 09 D 3/72,**
B 05 D 7/14, C 08 G 18/58

⑭ Anmeldetag: 31.12.81

⑯ Priorität: 08.01.81 IT 1904281

⑰ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

⑲ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.07.82
Patentblatt 82/29

⑳ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
SE

㉑ Erfinder: Farronato, Silvestro, via Sturzo 39, Romano
d'Ezzelino (Vicenza) (IT)
Erfinder: Gazza, Sergio, via Monte Cauriol 15, Bassano
del Grappa (Vicenza) (IT)

㉒ Feste polymere Bindemittel für wärmehärtende Pulverlacke auf der Basis von carboxylgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen, diese Bindemittel enthaltende Pulverlacke und lackierte Metallgegenstände.

㉓ Die Erfindung betrifft feste polymere Bindemittel für wärmehärtende Pulverlacke, die durch Kombination von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen mit wenigstens einer homofunktionalen und/oder heterofunktionalen Verbindung, die entweder Hydroxylgruppen enthält oder diese durch Reaktion bilden kann, erhalten werden. Die Erfindung betrifft ferner Pulverlackmittel, die solche Bindemittel enthalten, und damit lackierte Metallgegenstände.

EP 0 056 167 A1

PTO 2002-0447
S.T.I.C. Translations Branch

Feste polymere Bindemittel für wärmehärtende Pulverlacke auf der Basis von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-präpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen, diese Bindemittel enthaltende Pulverlacke und lackierte Metallgegenstände

- Die Erfindung betrifft vor allem feste polymere Bindemittel, die zur Herstellung von wärmehärtenden Pulverlacken geeignet sind, erhalten durch Umsetzung von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit verkappeten Isocyanatgruppen mit wenigstens einer anderen Verbindung, die eine oder mehrere der folgenden funktionellen Gruppen enthält: Hydroxyl, Epoxid, Carboxyl, Anhydrid, d.h. eine homofunktionelle oder heterofunktionelle Verbindung.
- 5 10 15 20 25 30
- Im folgenden bezieht sich "homofunktionell" auf eine mit verkappten Polyisocyanaten reaktionsfähige Verbindung, die einen einzigen Typ funktioneller Gruppen aufweist, nämlich Hydroxyl oder Epoxid. "Heterofunktionell" bezieht sich dagegen auf eine mit verkappten Polyisocyanaten reaktionsfähige Verbindung mit verschiedenen funktionellen Gruppen, die nebeneinander in dem Molekül vorhanden sind, wovon wenigstens eine Epoxid und/oder Hydroxyl ist neben z.B. Carboxyl und/oder Anhydrid. Geeignet sind z.B. Verbindungen mit Epoxid und Hydroxyl, Carboxyl und Hydroxyl, Hydroxyl einerseits und Carboxyl und/oder Anhydrid usw.. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner wärmehärtende Pulverlacke, deren Bindemittel aus einem oder mehreren festen polymeren erfindungsgemäßen Bindemitteln besteht.
- Pulverlacke wurden bekanntlich um die sechziger Jahre in den Vereinigten Staaten von Amerika entwickelt und hauptsächlich zur inneren Beschichtung von Röhren mit einer Lackschichtdicke bis zu 300 µm verwendet. Der entscheidende Anstoß zu ihrer Entwicklung und Verwendung kam jedoch aus Europa, wo im Jahre 1966 in der Bundesrepublik Deutschland die erste Anlage zur elektrostatischen Aufbringung von Pulverlacken in Betrieb gesetzt wurde.

- Ökonomische und ökologische Faktoren, wie Energie- und Personalersparnis, Verminderung der Verluste und der Umweltverunreinigung spornten die Forscher dazu an, immer neue Anwendungsgebiete für diese Lacke zu finden, ihre
- 5 Eigenschaften zu verbessern und ihre Nachteile zu vermindern. Zur Zeit werden Pulverlacke zur inneren Beschichtung von Rohrleitungen zur Beförderung von Erdölprodukten und anderen flüssigen oder gasförmigen Produkten, die gewöhnlich unter dem englischen Ausdruck
- 10 "pipelines" bekannt sind, zur Lackierung des Karosseriekörpers von Autos nach dem "Revers"-Verfahren, als Lacküberzug für Metallverschlüsse, Metallmöbel, Fahrräder, Nähmaschinen und andere Metallgegenstände verwendet.
- Pulverlacke sind zur Herstellung von isolierten elektrischen Drähten und zur Lackierung von elektrischen Haushaltsgeräten vorgeschlagen worden. Sie haben jedoch auf diesem Gebiet noch keine befriedigenden Resultate gebracht.
- 15 20 Die Vorteile, die die Pulverlacke bieten, sind verschiedener Natur: ökonomische, sicherheitsgewährende, umweltschützende und technische. Im einzelnen kann folgendes angeführt werden:
- 25 Bei der Handaufbringung bedarf es keines Fachpersonals und dieselbe kann auch automatisiert werden. Der Energieaufwand ist bei der Pulverlackierung geringer als bei flüssiger Lackierung, da die Pulverlacke weder organische Lösemittel noch Wasser enthalten, die beim Einbrennen verdampft werden müssen. Dank der Abwesenheit von entflammabaren Lösungsmitteln sind die Versicherungskosten für Anlagen, in denen Pulverlacke verwendet werden, bedeutend niedriger als für solche, wo man gelöste Lacke benutzt. Auch die Verunreinigung der Umwelt ist
- 30 35 praktisch null, da nur sehr geringe Mengen von Pulver in die Atmosphäre gelangen können, wenn ein adäquates System zur Abscheidung und Rückgewinnung des Pulvermaterials vorhanden ist. Die Arbeitsbedingungen sind gesünder, da weder Lösungsmitteldämpfe noch übler Geruch

auftreten.

Darüberhinaus entfallen die Antrocknungszeiten der Lack-
schichten. Der lackierte Gegenstand wird direkt zum Ein-
5 brennofen befördert, was eine Verkürzung des Lackierungs-
vorgangs zur Folge hat. Weil kein Lösungsmittel verdampft
werden muß und infolgedessen keine Mängel durch Verdamp-
fung des Lösungsmittels entstehen, ist es möglich, mit nur
einer Beschichtung auch bei beträchtlicher Dicke einen
10 gleichmäßigen Anstrichfilm zu erhalten. Man erzielt
darüberhinaus eine bessere Beschichtung von Unregelmäßig-
keiten auf der Oberfläche, sowie der Ecken und Kanten.
Ferner ist die Porosität des Pulverlackfilms viel ge-
ringer, was zu einer Verbesserung der chemischen und
15 mechanischen Beständigkeit führt.

Andere dem Pulverlack eigene Eigenschaften sind durch die
Tatsache gegeben, daß das Produkt zum Gebrauch fertig
ist, ohne daß der Verbraucher die Viskosität kontrollie-
20 ren oder korrigieren muß und auch dadurch, daß etwaige
Mängel in der Lackierung leicht vor dem Einbrennen im
Ofen behoben werden können.

Pulverlacke haben gegenüber den herkömmlichen wärmehär-
25 tenden Lacken auf Lösungsmittelbasis nur wenige Nachteile.
Diese sind: der Übergang auf eine andere Farbe ist in
Anlagen mit nur einer Kabine sehr viel arbeitsaufwendi-
ger; man kann keine Farbe durch Mischen von zwei oder
mehr Lacken herstellen, man kann keine kastenartigen Tei-
30 le lackieren.

Aus der DD-PS 55 820 sind wärmehärtende Pulverlacke zur
Aufbringung nach dem Staubfließverfahren (Wirbelsinter-
verfahren), durch elektrostatisches Spritzen oder Besprü-
35 hen und nachfolgende Härtung des Lackfilms durch Erhitzen
bekannt. Die Lacke werden nach diesem deutschen Patent
durch pulverförmige Mischungen aus hydroxylgruppenhaltigen

Polyestern und mit Phenol verkappten Polyisocyanaten hergestellt. Die Anwendung von Phenol zur Verkappung der Isocyanatgruppen bringt bekanntlich schwere Nachteile für das Arbeitsmilieu mit sich. Ferner ist die Reaktivität dieser Produkte nicht immer hinreichend, nicht einmal in Gegenwart von Katalysatoren, so daß es zur Bildung von Blasen im Lackfilm und zu anderen Verlaufsstörungen kommen kann, die die Bildung einer guten Lackoberfläche beeinträchtigen.

10

Aus der DE-OS 20 47 718 sind urethangruppen- und carbonsäureestergruppenhaltige Lackbindemittel, vor allem für Pulverlacke bekannt, die außer mit Isocyanaten reaktionsfähigen aktiven Wasserstoffatomen auch mit ξ -Caprolactam verkappte Isocyanatgruppen enthalten und die durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb etwa 140°C , vorzugsweise 170°C bis 210°C vernetzen können. Die nach dieser DE-OS erhaltenen Bindemittel unterscheiden sich unabhängig vom Auftragsverfahren von den vorher bekannten durch einen besseren Verlauf. Im Fall der Pulverlacke schreibt man den oben erwähnten Bindemitteln gegenüber den mit Phenol verkappten Isocyanaten (siehe DD-PS 55 820) den weiteren Vorteil zu, daß sie keine Phenole abspalten und somit nicht zu einer Umweltbelastung, nicht zuletzt auch am Arbeitsplatz führen.

Trotzdem benötigen auch die aus der DE-OS bekannten Bindemittel, da sie durch Umsetzung von ausschließlich freie Hydroxylgruppen enthaltenden Polymeren mit verkappten Polyisocyanaten gewonnen werden, eine beachtliche Menge von verkappten Polyisocyanaten und setzen damit eine beachtliche Menge von ξ -Caprolactam oder anderen Verkappungsmitteln während des Einbrennvorganges frei. Außerdem ist die chemische Beständigkeit unbefriedigend. Das ist auf die geringe Vernetzungsdichte des gehärteten Lackfilms zurückzuführen, da die Vernetzung beim Einbrennvorgang nur zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen

erfolgt und man somit eine nicht ausreichend dichte Vernetzung erzielt, was zu einer begrenzten chemischen Beständigkeit führt.

- 5 Aus der DE-OS 2 708 611 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Präpolymeren bekannt, die Carboxylgruppen und verkappte Isocyanatgruppen enthalten. In dieser Anmeldung wird auch die Verwendung dieser Präpolymeren zur Herstellung von polymeren Bindemitteln für wärmehärtende
10 Lacke, die entweder in wäßrigen Lösungen, wäßrigen Dispersionen, in nicht-wäßrigen Lösungen oder ohne Lösungsmittel (natürlich nur im Falle, daß das Bindemittel selbst flüssig ist) oder letzten Endes in Pulverform angewendet werden können, beschrieben. Allerdings geben die dieser
15 DE-OS gemäß hergestellten Bindemittel in Wirklichkeit keine Pulverlacke mit befriedigender Qualität, da, weil sie vor allem als wasserlösliche Produkte vorgesehen sind, die Carboxylgruppen der Polyurethan-Präpolymeren den Epoxygruppen gegenüber überwiegen und deshalb die nach dem
20 Einbrennen frei bleibenden Carboxylgruppen leicht durch Chemikalien anfällig sind.

Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, feste polymere Bindemittel für Pulverlacke zu schaffen, die
25 nicht die genannten Nachteile der bekannten Bindemittel aufweisen und die es erlauben, wärmehärtende Pulverlacke herzustellen, die leicht mit den herkömmlichen Techniken, z.B. nach dem Staubfließverfahren oder mittels Verspritzen in einem elektrischen Feld (elektrostatisches
30 Pulversprühverfahren = EPS-Verfahren) aufgetragen werden können und fehlerfreie, glatte, glänzende Überzüge mit ausgezeichneter Haftung, besten mechanischen Eigenschaften, beachtlicher chemischer Beständigkeit und Wetterbeständigkeit ergeben.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist es,
wärmehärtende Pulverlacke zu schaffen, die außer daß sie
zur Lackierung von Metallgegenständen allgemein verwen-
det werden können, vor allem zur Lackierung von elektri-
5 schen Haushaltsgeräten, Metalldrähten, insbesondere von
elektrischen Leitungsdrähten geeignet sind.

Diese und andere Aufgaben der vorliegenden Erfindung
werden aus der Beschreibung und den folgenden Beispielen
10 klar ersichtlich.

Die erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemittel wer-
den erhalten durch Kombination von A) einem carboxyl-
gruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren, das aus Poly-
15 isocyanaten, Hydroxycarbonsäuren und Verkappungsmitteln
aufgebaut ist, 1 - 40, vorzugsweise 7 - 20 Gew.-% ver-
kappte Isocyanatgruppen enthält und eine Säurezahl (SZ)
von 1 - 200, vorzugsweise von 5 - 80 hat, mit B) wenig-
stens einer homo- und/oder heterofunktionellen Verbin-
20 dung, die entweder Hydroxylgruppen enthält oder diese
durch Reaktion, z.B. von Carboxyl- mit Epoxydgruppen
bilden kann, wobei die Verbindung B) in einer solchen
Menge zugegen ist, daß sich unter Einbrennbedingungen
vernetzte Produkte bilden. Mit anderen Worten ist die
25 Umsetzung der 3 Komponenten zum Präpolymeren so durch-
geführt worden, daß die nicht verkappten Isocyanatgrup-
pen im wesentlichen, z.B. bis auf einen Restgehalt von
nicht mehr als 0,5 Gew.-% freies NCO, durch Hydroxyl-
gruppen kompensiert werden. Die verkappten Isocyanat-
30 gruppen werden dann unter Einbrennbedingungen mit ver-
bliebenen freien oder unter den Einbrennbedingungen
aus z.B. Carboxyl- und Epoxydgruppen gebildeten Hydroxyl-
gruppen umgesetzt.

35 Insbesondere können diese Bindemittel durch folgende
Kombinationen erhalten werden:
Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen
Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen + hydr-
oxylgruppenhaltige Verbindungen

0056167

- 7 -

Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen + carb-
oxylgruppenhaltige Verbindungen

Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen + hydr-
oxylgruppenhaltige Verbindungen + carboxylgruppenhaltige

5 Verbindungen

Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen + hydr-
oxylgruppenhaltige Verbindungen + anhydridgruppenhaltige
Verbindungen

Präpolymeres + hydroxylgruppenhaltige Verbindungen +

10 carboxylgruppenhaltige Verbindungen + anhydridgruppen-
haltige Verbindungen

Präpolymeres + hydroxylgruppenhaltige Verbindungen + an-
hydridgruppenhaltige Verbindungen

Präpolymeres + epoxy- und hydroxylgruppenhaltige Verbin-
15 dungen

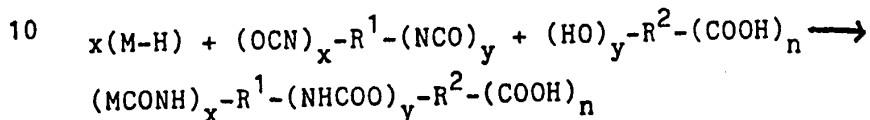
Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen + anhy-
drid- und carboxylgruppenhaltige Verbindungen

Präpolymeres + hydroxyl- und carboxylgruppenhaltige Ver-
bindungen und im allgemeinen Präpolymeres + homofunktio-
20 nelle Verbindung + heterofunktionelle Verbindung

Bevorzugt werden die Präpolymeren mit homo- und/oder
heterofunktionellen Verbindungen umgesetzt, die Gruppen
enthalten, die ohne Bildung von flüchtigen Verbindungen
25 mit Carboxylgruppen reagieren können.

Der Ausdruck "Präpolymeres" steht in dieser Beschreibung
für ein carboxylgruppenhaltiges Polyurethan-Präpolymeres
mit verkappten Isocyanatgruppen. Die Zusammensetzung dieses
30 Präpolymeren wird im folgenden näher erläutert werden.

Die Präpolymeren, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemittel geeignet sind, werden z.B. nach dem in der DE-OS 2 708 611 beschriebenen Verfahren erhalten, indem man ein Isocyanat, das in seinem Molekül 5 mindestens zwei freie Isocyanatgruppen aufweist, mit einer Hydroxycarbonsäure und einem Verkappungsmittel, d.i. einer weiteren, aktiven Wasserstoff enthaltenden und zur Umsetzung mit einer Isocyanatgruppe befähigten Verbindung umsetzt nach dem Schema



wobei M-H eine Verbindung ist, die ein aktives, zur 15 Reaktion mit einem Isocyanat befähigtes Wasserstoffatom enthält, R¹ und R² gleiche oder verschiedene aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste sind und x, y und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 sind, deren Summe höchstens 30, 20 vorzugsweise höchstens 15 beträgt. Diese Umsetzung soll in der Weise erfolgen, daß sich aus dem Polyisocyanat und der Hydroxycarbonsäure praktisch hydroxylgruppenfreie, wenigstens oligomere Produkte bilden.

25 Als Ausgangsprodukte für die Polyurethan-Präpolymeren kann man übliche Polyisocyanate verwenden, wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Triphenylmethyl-4,4',4"-triisocyanat, Triphenylmethantriisocyanat Polyphenyl-polymethyl-isocyanat, 30 Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4(2,4,4)-Trimethylhexamethylendiisocyanat, Methylcyclohexyldiisocyanat, Dicyclohexylmethyldiisocyanat, Diäthylfumarhexylisocyanat, Bis-(3-Methyl-4-isocyanatocyclo-hexyl-)methan, 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl-)propan, den Methylester des 35 Lysindiisocyanats, das Biuret des Hexamethylendiisocyanats, Diisocyanate dimerer Säuren, 1-Methyl-benzol-2,4,5-triisocyanat, Biphenyl-2,4,4'-triisocyanat, das Triisocyanat aus 3 Mol Hexamethylendiisocyanat und 1 Mol Wasser mit 16 % NCO-Gehalt und weitere wenigstens zwei NCO-Gruppen pro Molekül enthaltende Verbindungen.

- Als Hydroxycarbonsäuren verwendet man Verbindungen, die mindestens eine -OH und eine -COOH-Gruppe pro Molekül enthalten, wie Glykolsäure, Salizylsäure, Weinsäure, p-Hydroxybenzoësäure, Dimethylolpropionsäure, Äpfelsäure, Rizinolsäure, Phenylglykolsäure, 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-Pentansäure und andere.
- Als Verkappungsmittel M-H kann man z.B. Verbindungen verwenden, die ein aktives Wasserstoffatom enthalten, wie Phenol, 2,4-Diisobutylphenol, Brenzcatechin, Kresol, Isooctylphenol, p-tert.-Butylphenol, Phenylphenol oder Verbindungen mit einer >NOH-Gruppe wie Methyläthylketoxim, Benzophenonoxim, Azetonoxim, das Oxim des Brenztraubenaldehyds oder cyclische Verbindungen mit einer -CO-NH-Gruppe wie α -Pyrrolidon, Piperidon-2, ϵ -Caprolactam, Äthylmalonat, Acetessigsäureäthylester, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, Diphenylamin, Acylmercaptane, aliphatische Mercaptane, 4-Hydroxydibenzyl, 6-Hydroxytetrahydronaphthalin, einwertige Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen wie Methanol, Äthanol, n- und iso-Propanol, die verschiedenen Butanole, Pentanole und Hexanole, tertiäre Monoalkoholamine wie Dimethyläthanolamin, Diäthyläthanolamin, Dimethylisopropanolamin, 3-Dimethylaminopropanol, 1-Diäthylaminobutanol-2, Diisopropyläthanolamin, Äthyloxyäthylanilin, N,N-Dimethyl-meta-aminophenol, N,N-Diäthyl-meta-aminophenol, 1,3-Bis-(dimethylamino)-2-propanol, 4,4-Bis-(dimethylamino)benzhydrol, Aziridinäthanol, N- β -Hydroxyäthylmorpholin, N- β -Hydroxyäthylpyrrolidin, 3-Hydroxy-N-methylpiperidin, 4-Hydroxy-N-methylpiperidin, N-Hydroxypiperidin und andere mehr.

Die gleichzeitige Anwesenheit zweier verschieden-funktionaler Gruppen im Molekül der Präpolymeren, d.h. der Carboxylgruppen und der verkappten Isocyanatgruppen, verleiht diesen Präpolymeren eine vorzügliche Anpassungsfähigkeit an die jeweiligen technischen Gegebenheiten, da beide funktionelle Gruppen an der Vernetzungsreaktion beteiligt sind und zu Polymeren mit stark ausgeprägter dreidimensionaler Struktur mit größerer Vernetzungsdichte führen.

Erfindungsgemäß können die zur Herstellung von Pulverlacken geeigneten polymeren Bindemittel auf der Basis der Präpolymeren hergestellt werden, indem man als Partner der Vernetzungsreaktion z.B. folgende Verbindungen verwendet:

5 wendet:

- A) Gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische Epoxyverbindungen. Bevorzugte Epoxyverbindungen sind:
- 10 1) Poly-(Epoxyalkyl)-Äther aliphatischer oder cycloaliphatischer Polyhydroxyverbindungen, wie des Trimethyloläthans, Trimethylolpropans, Tris(hydroxyäthyl)-isocyanurats, Glyzerins, Pentaerythrins.
 - 15 2) Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrinen, wie Epichlorhydrin mit monomeren mehrwertigen Phenolen wie 2,2-Bis(4-Hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis(4-Hydroxyphenyl)-äthan, Bis(4-Hydroxyphenyl)-methan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Dihydroxynaphthalin, ferner das Trisglycidyl-isocyanurat.
 - 20 3) Glycidyläther von mehrwertigen phenolischen Verbindungen wie Novolaken und Resolen, gewonnen aus der Kondensation des Phenols und/oder der Kresole mit Formaldehyd.
 - 25 4) Polyglycidylester von Polycarbonsäuren wie Diglycidylester der Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydronaphthalsäure, Hexahydronaphthalsäure oder aus Polyester abgeleitete Polyglycidylester oder auch Verbindungen mit freien Carbonsäuregruppen.
 - 30 5) Feste Acrylharze mit Glycidylgruppen.
- B) Verbindungen mit mehr als einer freien Hydroxylgruppe, wie gesättigte oder ungesättigte Polyester, Polyäther, hydroxylierte Alkyd- und Acrylharze, Pentaerythrit, Trimethyloläthan bzw. -propan, Glycerin, Lactone, Polylactone.
- C) Carboxylverbindungen mit mehr als einer freien Carboxylgruppe, wie gesättigte oder ungesättigte Polyester, Alkydharze, Acrylharze und Anhydride.

Die erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemittel sind besser als die bekannten binären Bindemittel, sowohl vom chemischen als vom mechanischen Standpunkt aus gesehen, gerade wegen der kettenbildenden Reaktion zwischen den 5 zwei oder mehreren Komponenten, aus denen das erfindungsgemäße feste polymere Bindemittel gebildet wird.

Die mit den erfindungsgemäßen festen Bindemitteln erhaltenen Lacke können außer Farbstoffen oder Pigmenten auch 10 einen oder mehrere der üblichen zur Herstellung von Pulverlacken verwendeten Zusätze enthalten, wie Füllstoffe, Verlaufmittel, Oxydationshemmer usw.. Um die Einbrennzeit und die Einbrenntemperaturen zu vermindern, kann man Beschleuniger und Katalysatoren einsetzen, wie Zinknaphtenat 15 und -octoat, Zinnoctoat, Dibutylzinn-dilauroat, Lithiumbenzoat und -hydroxyd, Zinn- und Zinkchlorid, Titan-, Vanadin- und Zirkon-alkoholate, Metallsalze von organischen Carbonsäuren, quaternäre Ammonium- und Phosphoniumsalze, Salze der Phosphorsäure, Amine und Amidine, substituierte und nicht 20 substituierte Harnstoffe und Polyharnstoffe, Pyrazolone, Pyrimidine, Imidazol und dessen Derivate. Weitere Zusätze sind z.B. aromatische Diketone wie Benzoin, die punktuelle Zersetzung unterbinden und damit die Porenbildung herabdrücken. Diese werden im allgemeinen in Mengen von 25 0,1 - 3, vorzugsweise von 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, eingesetzt.

Die mit den erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemitteln hergestellten Pulverlacke können mit den üblichen 30 Mischapparaten erzeugt werden, wie Extruder, Doppel-Z-Mischer und ähnliche, indem man zusammen mit den oben- genannten polymeren Präpolymeren zusätzliche Vernetzer und eventuell die üblichen in der Lackindustrie verwendeten Zusätze, wie Pigmente, Verlaufmittel, Thixotropiermit- 35 tel, Füllstoffe und Katalysatoren (siehe oben) einsetzt.

Die mit den erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemitteln erhaltenen Pulverlacke können leicht auf die übliche Weise, wie nach dem Staubfließverfahren oder nach dem elektrostatischen Pulversprühverfahren, und darauf folgendes Einbrennen der Lackschicht bei Temperaturen über 5 100°C , vorzugsweise $140 - 220^{\circ}\text{C}$, appliziert werden, wobei man eine Lackschicht mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften sowie sehr guter chemischer Beständigkeit und Wetterbeständigkeit erhält. Auch wenn eines oder 10 mehrere Produkte, welche in dem erfindungsgemäßen Bindemittel enthalten sind, nicht in fester Form vorhanden sind, ist es wichtig, daß die wärmehärtenden Pulverlacke nach der Homogenisierung, der Zermahlung und der Siebung pulverig sind und nicht während der Aufbewahrung zusammenbacken und zusammenballen. Die erfindungsgemäßen 15 Pulverlacke entsprechen vollkommen diesen Anforderungen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Unter "Teile" sind jeweils "Gewichtsteile" zu verstehen. Die 20 Schlagfestigkeit wurde jeweils nach ASTM D 2794 in inch x pound gemessen. Der Auftrag erfolgt in allen Beispielen auf ein entfettetes Stahlblech nach UNICHIM, d.h. einer italienischen Norm für die Prüfung von Farben. Der Glanz wird stets nach Gardner in % mit einem Einfallswinkel von 25 60° gemessen.

Beispiele

- 1) 276 Teile eines carboxylgruppenhaltigen gesättigten Polyesterharzes aus zwei- und dreiwertigen Alkoholen und mehrbasischen aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren (ALFTALAT VAN 9949/1 der Hoechst Sara S.p.A.) mit einer SZ von etwa 80, 264 Teile Beckopox VEP 2354, d.i. ein Epoxydharz aus Epichlorhydrin und Bisphenol A, mit einem 30 Epoxy-Äquivalent von ungefähr 800, 60 Teile eines carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit Isocyanatgruppen, die mit ξ -Caprolactam verkappt sind, auf Basis eines aliphatischen Polyisocyanats, mit einer SZ von etwa 30, etwa 13,9 % NCO und einem Schmelzpunkt von 35

etwa 85 - 90°C (Indurente 4426 der Hoechst Sara S.p.A.),
10 Teile eines silikonfreien Verlaufmittels auf Polyacry-
latbasis (Additol XL 490, 100 %, der Hoechst AG), 4 Teile
Benzoin, 86 Teile Permanentweiß (Bariumsulfat) und 300
5 Teile TiO₂-R-85, ein Rutil-Titandioxydpigment der Firma
TDF-TIOFINE-BV, Holland, werden sehr gut miteinander
vermischt und dann in einem Extruder bei 90 - 100°C homo-
genisiert. Nach dem Erkalten wird der Strang in einer
Mühle zermahlen und zusätzlich gesiebt, so daß man Pulver
10 lacke mit einer unter 100 µm liegenden Korngrösse erhält.

Das so erhaltene Produkt wird mit einer elektrostatischen
Pistole bei 10 - 90 KV auf ein entfettetes Stahlblech auf-
getragen und bei 180°C für 30 Minuten eingebrannt. Man
15 erhält eine etwa 60 µm dicke Lackschicht mit einem Glanz
über 90 %, mit ausgezeichnetem Verlauf, einer Elastizität
von 8 mm bei der Erichsen-Tiefung, direkter und indirekter
Schlagfestigkeit 160, mit guter Lösungsmittelbeständigkeit
und mit der Bleistifthärte 2-3H.

20 2) 466 Teile eines hydroxylgruppenhaltigen gesättigten Poly-
esterharzes aus zwei- und dreiwertigen Alkoholen und mehrba-
sischen aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren (ALF-
TALAT VAN 9939/1 der Hoechst Sara S.p.A.) mit einer OH-
25 Zahl von 40 - 60, 124 Teile des im Beispiel 1 genannten
Polyurethans, 10 Teile PT 810, d.i. ein Trisglycidylisocy-
anurat der CIBA GEIGY, Basel (CH), 10 Teile des im Beispiel
1 verwendeten Verlaufmittels, 4 Teile Benzoin, 86 Teile
Permanentweiss und 300 Teile TiO₂-R-85 werden auf die
30 gleiche Art wie in Beispiel 1 beschrieben, verarbeitet.
Das so erhaltene Material zeigt nach Auftragen nach dem
Wirbelsinterverfahren auf ein entfettetes Stahlblech und
nach 20 Minuten Einbrennen bei 190°C hervorragende chemi-
sche und mechanische Eigenschaften.

- 3) 500 Teile eines carboxylgruppenhaltigen gesättigten Polyesterharzes aus zwei- und dreiwertigen Alkoholen und mehrbasischen aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren (ALFTALAT 0131 der Hoechst Sara S.p.A.) mit einer SZ von etwa 35 und noch einem geringem Anteil an freien Hydroxylgruppen sowie einem FP von 75 bis 80°C, ~~80 Teile eines im Beispiel 1 genannten Härters~~, 42 Teile PT 810 (siehe Beispiel 2), 10 Teile des im Beispiel 1 genannten Verlaufmittels, 5 Teile Benzoin, 85 Teile Permanentweiss und 10 300 Teile TiO₂-R-85 werden wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Das so erhaltene Material ergibt nach Auftragen mit einer elektrostatischen Pistole auf ein entfettetes Stahlblech und nach 30 Minuten Einbrennen bei 180°C einen Lackfilm von hervorragenden chemischen und mechanischen Eigenschaften.
- 15
- 4) 458 Teile eines Polyesterharzes mit freien Carboxyl- und Hydroxylgruppen, hergestellt durch Umsetzung von einer Hydroxycarbonsäure und mehrwertigen Alkoholen mit aromatischen und aliphatischen mehrbasischen Carbonsäuren (ALFTALAT VAN 0498 der Hoechst Sara S.p.A.) mit SZ von etwa 15, OH-Zahl von ungefähr 50 und FP 83-85°C, 21 Teile PT 810 (siehe Beispiel 2), 121 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Polyurethans, 10 Teile des im Beispiel 1 verwendeten Verlaufmittels, 85 Teile Permanentweiss und 300 Teile TiO₂-R-85 werden wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Das so erhaltene Material ergibt nach Auftragen mit einer elektrostatischen Pistole auf ein entfettetes Stahlblech und nach 30 Minuten Einbrennen bei 180°C einen glatten und glänzenden Lackfilm von 40 µm Dicke mit hervorragender Haftung auf dem Metall und mit einer Elastizität von 10 mm bei der Erichsen-Tiefung.
- 20
- 25
- 30
- 35
- 5) 270 Teile des im Beispiel 1 genannten Carboxylgruppen enthaltenden gesättigten Polyesterharzes, 270 Teile des im Beispiel 1 genannten Epoxydharzes, ~~40 Teile eines~~ carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit Isocyanatgruppen, die mit L-Caprolactam verkappt sind.

- auf Basis eines aliphatischen Polyisocyanats (Indurante 0546 der Hoechst Sara S.p.A.) mit SZ von etwa 10, ungefähr 15 % NCO und FP von ungefähr 75 bis 85°C, 56 Teile eines gesättigten Polyesterharzes mit freien Hydroxylgruppen, erhalten aus zwei- und dreiwertigen Alkoholen und aromatischen mehrbasischen Carbonsäuren (ALFTALAT 0592 der Hoechst Sara S.p.A.) mit SZ von etwa 3 und OH-Zahl von etwa 50, 4 Teile eines silikonfreien Verlaufmittels auf Polyacrylatbasis (Additol VXL 5919 der Vianova Kunstharz AG, Graz, Österreich), 5 Teile Benzoin und 355 Teile TiO₂-R-85 werden wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Das so erhaltene Material ergibt nach Auftragen mit einer elektrostatischen Pistole bei 10 - 90 KV auf ein entfettetes Stahlblech und nach 20 Minuten Einbrennen bei 180°C einen Lackfilm von etwa 30 µm mit einem Glanz von über 90 %, mit ausgezeichnetem Verlauf, einer Elastizität von 9,5 mm bei der Erichsen-Tiefung, direkter und indirekter Schlagfestigkeit über 160, mit guter Lösungsmittelbeständigkeit und mit der Bleistifthärte 2H.
- 20 6) 400 Teile eines Epoxydharzes aus Epichlorhydrin und Bisphenol A mit einem Epoxy-Äquivalent 875 - 975, 200 Teile des im Beispiel 1 verwendeten Polyurethans, 10 Teile des im Beispiel 5 verwendeten Verlaufmittels und 390 Teile TiO₂-R-85 werden gemäß Beispiel 1 verarbeitet. Das so erhaltene Material wird mit einer elektrostatischen Pistole auf ein entfettetes Stahlblech aufgebracht und 30 Minuten bei 200°C eingebrannt. Man erhält einen 50 um dicken Lackfilm mit gutem Verlauf, mit einem Glanz von 81 %, einer Elastizität von 7,2 mm bei der Erichsen-Tiefung, direkter Schlagfestigkeit von 160 und indirekter Schlagfestigkeit von 150, einer Bleistifthärte 2H und einer guten Lösungsmittelbeständigkeit.
- 30 35 7) 400 Teile des im Beispiel 6 verwendeten Epoxydharzes, 170 Teile des im Beispiel 1 verwendeten Polyurethans, 30 Teile eines aus mehrwertigen Carbonsäuren und deren Anhydriden aufgebauten Harzes (Additol VXL 1524 der Hoechst AG) mit SZ von etwa 420 und einer Anhydridzahl von 270,

0056167

- 16 -

15 Teile des im Beispiel 5 verwendeten Verlaufmittels und
385 Teile TiO_2 -R-85 werden wie im Beispiel 1 beschrieben,
verarbeitet. Das so erhaltene Material wird mit einer elek-
trostatischen Pistole auf ein entfettetes Stahlblech aufge-
5 bracht und durch 30 minütiges Einbrennen bei $200^{\circ}C$ gehär-
tet. Der so erhaltene $50 \mu m$ dicke Lackfilm zeigt einen gu-
ten Verlauf, ist halbmatt, hat einen Glanz von 68 %, eine
Elastizität von 5,5 mm bei der Erichsen-Tiefung, eine direk-
te und indirekte Schlagfestigkeit von 120, eine Bleistift-
10 härte 3H und eine hervorragende Lösungsmittelbeständigkeit.

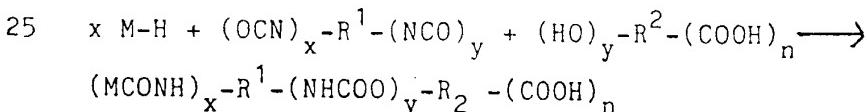
Patentansprüche:

1. Festes polymeres Bindemittel für wärmehärtende Pulverlacke, erhalten durch Kombination von A) einem carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren, das aus Polyisocyanaten, Hydroxycarbonsäuren und Verkappungsmitteln aufgebaut ist, 1 - 40 Gew.-% verkappte Isocyanatgruppen enthält und eine Säurezahl von 1 - 200 hat, mit B) wenigstens einer homo- und/oder heterofunktionellen Verbindung, die entweder Hydroxylgruppen enthält oder diese durch Reaktion bilden kann, wobei die Verbindung B) in einer solchen Menge zugegen ist, daß sich unter Einbrennbedingungen vernetzte Produkte bilden.

5 2. Bindemittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Präpolymeres A), das zwischen 7 und 20 % verkappte Isocyanatgruppen enthält, einsetzt.

10 3. Bindemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Präpolymeres A) einsetzt, das eine Säurezahl von 5 - 80 aufweist.

15 20 4. Bindemittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein nach dem folgenden Formelschema



30 gebildetes Präpolymeres A) verwendet, wobei M-H eine ein aktives Wasserstoffatom enthaltende, zur Reaktion mit einem Isocyanat befähigte Verbindung ist, R¹ und R² gleiche oder verschiedene aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste sind und x, y und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen sind, die auf jeden Fall über dem Nullwert liegen und jeweils höchstens 15 und vorzugsweise 1 bis 10 sind, deren Summe höchstens 30, vorzugsweise höchstens 15 beträgt.

5. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyurethan-Präpolymeres eingesetzt wird, das in der Weise aufgebaut ist, daß die nicht verkappten Isocyanatgruppen des als Ausgangsmaterial verwendeten Polyisocyanats durch Hydroxylgruppen im wesentlichen kompensiert werden mit dem Ergebnis, daß sich wenigstens oligomere Produkte bilden, wobei der Restgehalt an nichtverkappten Isocyanatgruppen vorzugsweise nicht mehr als 0,5 Gew.-% freies NCO beträgt.
- 10 6. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die homo- und/oder heterofunktionelle Verbindung Gruppen enthält, die ohne Bildung von flüchtigen Verbindungen mit Carboxylgruppen reagieren können.
- 15 7. Wärmehärtender Pulverlack, dadurch gekennzeichnet, daß dieser wenigstens ein Bindemittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 enthält.
- 20 8. Pulverlacke nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zusatzstoffe noch wenigstens ein aromatisches Diketon enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 3, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel.
- 25 9. Mit einem wärmehärtenden Pulverlackmittel gemäß Anspruch 7 oder 8 lackierter Metallgegenstand.
- 30 10. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen auf Metallsubstraten, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pulverlack nach Anspruch 7 oder 8 auf ein Metallsubstrat aufgebracht und bei Temperaturen über 100°C, vorzugsweise bei 140 - 220°C eingearbeitet wird.

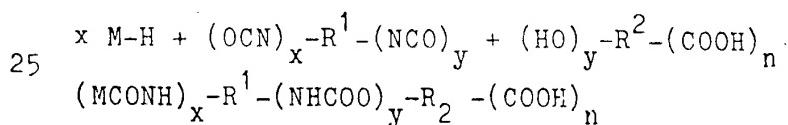
Patentansprüche für Österreich:

1. Verfahren zur Herstellung eines festen polymeren Bindemittels für wärmehärtende Pulverlacke, dadurch gekennzeichnet, daß man A) ein carboxylgruppenhaltiges Polyurethan-Präpolymeres, das aus Polyisocyanaten, Hydroxycarbonsäuren und 5 Verkappungsmitteln aufgebaut ist, 1 - 40 Gew.-% verkappte Isocyanatgruppen enthält und eine Säurezahl von 1 - 200 hat, mit B) wenigstens einer homo- und/oder heterofunktionellen Verbindung, die entweder Hydroxylgruppen enthält oder diese durch Reaktion bilden kann, kombiniert, wobei die Verbindung 10 B) in einer solchen Menge zugegen ist, daß sich unter Einbrennbedingungen vernetzte Produkte bilden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Präpolymeres A), das zwischen 7 und 20 % verkappte Isocyanatgruppen enthält, einsetzt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Präpolymeres A) einsetzt, das eine Säurezahl von 5 - 80 aufweist.

20 4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein nach dem folgenden Formelschema



25 gebildetes Präpolymeres A) verwendet, wobei M-H eine ein aktives Wasserstoffatom enthaltende, zur Reaktion mit einem Isocyanat befähigte Verbindung ist, R¹ und R² gleiche oder verschiedene aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste sind und x, y und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 1 bis 15, vorzugsweise von 1 bis 10 sind, deren Summe höchstens 30, vorzugsweise höchstens 15 beträgt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyurethan-Präpolymeres eingesetzt wird, das in der Weise aufgebaut ist, daß die nicht verkappten Isocyanatgruppen des als Ausgangsmaterial 5 verwendeten Polyisocyanats durch Hydroxylgruppen im wesentlichen kompensiert werden mit dem Ergebnis, daß sich wenigstens oligomere Produkte bilden, wobei der Restgehalt an nichtverkappten Isocyanatgruppen vorzugsweise nicht mehr als 0,5 Gew.-% freies NCO beträgt.
- 10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die homo- und/oder heterofunktionelle Verbindung Gruppen enthält, die ohne Bildung von flüchtigen Verbindungen mit Carboxylgruppen reagieren 15 können.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß noch wenigstens ein aromatisches Diketon mitverwendet wird, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 3, insbesondere 20 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel.
8. Verwendung eines Bindemittels gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von wärmehärtenden Pulverlacken.
- 25 9. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen auf Metallsubstraten, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pulverlack, der ein Bindemittel nach nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 enthält, auf ein Metallsubstrat aufgebracht und bei 30 Temperaturen über 100°C, vorzugsweise bei 140 - 220°C eingearbeitet wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0056167
März 1981
E 81 11 3861

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
CX	<p><u>DE - A - 2 708 611 (HOECHST)</u></p> <p>* Seiten 1,2; Patentansprüche 1-3; Seite 5; Absätze 2,4; Seite 7, Beispiel 1; Seite 8, Absatz 2; Seite 12, Beispiel 2 *</p> <p>--</p>	1-7	<p>C 08 G 18/80 C 09 D 3/72 B 05 D 7/14 C 08 G 18/58</p>
A	<p><u>EP - A - 0 017 215 (VIANOVA KUNST-HARZ)</u></p> <p>* Seiten 1,2; Patentansprüche 1-5; Seite 4, Zeile 33 - Seite 5, Zeile 12; Seite 6, Zeilen 7-23</p> <p>----</p>	1-6	<p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)</p> <p>C 08 G C 09 D</p>
			<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument B: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	A Haag	Abschlußdatum der Recherche	Prufer
		19-04-1982	VAN PÜLMERGÖCK